# BEST AVAILABLE COPY

# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 22. Mai 2003 (22.05.2003)

**PCT** 

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 03/042307 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7: C09D 5/36

, • •

PCT/EP02/12569

(21) Internationales Aktenzeichen:(22) Internationales Anmeldedatum:

.

11. November 2002 (11.11.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

. .

(30) Angaben zur Priorität:

101 55 709.4 13. November 2001 (13.11.2001)

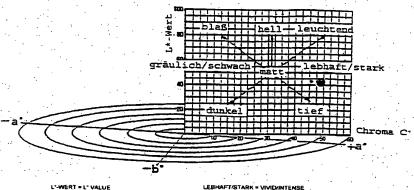
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KREIS, Winfried

[DE/DE]; Täppen 28, 48163 Münster (DE). WEBER, Renate [DE/DE]; Diepenbrock Str. 31, 48145 Münster (DE). HOFFMANN, Peter [DE/DE]; Erlengrund 215, 48308 Senden (DE). OWTSCHARY, Janusch [DE/DE]; Eschkamp 32, 48301 Nottuln (DE). DUSCHEK, Wolfgang [DE/DE]; Bockhorststr. 88, 48165 Münster (DE). RÜTHER, Andreas [DE/DE]; An der Windmühle 13, 48308 Senden (DE).

- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe, Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHROMOPHORIC AND EFFECT-PRODUCING MULTILAYER COATINGS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FARB- UND EFFEKTGEBENDER MEHRSCHICHTLACKIERUN-GEN



L'-WERT = L' VALUE BLAS = PALE HELL-LEUCHTEND = BRIGHT-GLOSSY GRAUICHSCHWACH = GRAYISHIDULL LEBHAFT/STARK = VIVID/INTEN DUNKEL = DARK TIEF = DEEP CHROMA C\* = CHROMA C\*

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing chromophoric and effect-producing multilayer coatings by applying at least two pigmented coating substances to a primed or unprimed substrate and hardening the resulting pigmented layers. According to the invention: (I) at least one pigmented coating substance (A) containing at least one effect-producing pigment is applied to the primed or unprimed substrate, whereby resulting in the production of pigmented layer(s) (A); (II) pigmented layer(s) (A) is/are dried without completely hardening it/them; (III) at least one pigmented coating substance (B) containing at least one glazing chromophoric pigment is applied to the outer surface of pigmented layer(s) (A), whereby resulting in the production of pigmented layer(s) (B); (IV) pigmented layer(s) B is/are dried without completely hardening it/them; (V) at least one non-pigmented coating substance (C) is applied to the outer surface of pigmented layer(s) (B), whereby resulting in the production of non-pigmented layer(s) (C), whereupon; (VI) layers (A), (B) and (C) are hardened together thereby resulting in the production of chromophoric and effect-producing multilayer coating (A/B/C).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

03/042307 A



- SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

 ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen durch Applikation mindestens zweier pigmentierter Beschichtungsstoffe auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und Aushärten der resultierenden pigmentieren Schichten, bei dem man(I) mindestens einen pigmentierten Beschichtungsstoff (A), enthaltend mindestens ein effektgebendes Pigment auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en) (A) resultiert oder resultieren, (II) die pigmentierte(n) Schicht(en) (A) trocknet, ohne sie vollständig zu härten, (III) mindestens einen pigmentierten Beschichtungsstoff (p), enthaltend mindestens ein lasierendes farbgebendes Pigment, auf die äußere Oberfläche der pigmentierten Schicht(en) (A) appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en) (B) trocknet, ohne sie vollständig zu härten, (III) mindestens einen nicht pigmentierten Beschichtungsstoff (C) auf die auf die äußere Oberfläche der pigmentierten Schicht(en) (B) appliziert, wodurch die nicht pigmentierte(n) Schicht(en) (C) resultiert oder resultieren, wonach man (VI) die Schichten (A), (B) und (C) gemeinsam härtet, wodurch die farb- und effektgebende Mehrschichtlackierung (A/B/C) resultiert.

מאדחברה המה המאחבה האורים

Verfahren zur Herstellung farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten.

Farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, bestehen 10 heute vorzugsweise aus mehreren Lackschichten, die übereinander appliziert werden und unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Beispielsweise werden nacheinander eine elektrisch abgeschiedene Elektrotauchlackierung (ETL) als Grundierung, eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, eine Basislackierung und eine Klarlackierung auf ein Substrat aufgebracht.

Hierbei dient die ETL insbesondere dem Korrosionsschutz des Blechs. Sie wird von der Fachwelt häufig auch als Grundierung bezeichnet.

20

Die Füllerlackierung dient der Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes und gewährt aufgrund ihrer Elastizität die Steinschlagbeständigkeit. Gegebenenfall kann die Füllerlackierung noch zur Verstärkung des Deckvermögens und zur Vertiefung des Farbtons der Lackierung dienen.

Die Basislackierung steuert die Farben und/oder die winkelabhängigen optischen Effekte bei. Dabei können sowohl die Helligkeit (Menge) als auch die Farbe (durch wellenlängenspezifische Absorption oder durch Interferenz) des reflektierten Lichts in Abhängigkeit des

Betrachtungswinkels variieren, was auch als Helligkeits-und/oder Farbflop bezeichnet wird.

Die Klarlackierung dient der Verstärkung der optischen Effekte und dem Schutz der Lackierung vor mechanischer und chemischer Schädigung.

Basislackierung und Klarlackierung werden häufig auch zusammenfassend als Decklackierung bezeichnet. Ergänzend wird noch auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 49 und 51, "Automobillacke" verwiesen.

In der Regel werde die Basislackierungen aus effektgebenden Pigmenten und lasierenden Pigmenten enthaltenden Beschichtungsstoffen hergestellt. Sehr farbige farb- und effektgebende Basislackierungen können im allgemeinen nur mit einem geringen Deckvermögen hergestellten werden. Die eingesetzten effektgebenden Pigmente steuern nur wenig zum Deckvermögen bei. Zwar hätten Aluminiumeffektpigmente ein gutes Deckvermögen, die damit formulierten Farbtöne wirken aber eher pastellfarben.

20

Um dieses Problem zu lösen, werden insbesondere bei tiefroten Farben, tiefroten Metallicfarben, so genannte »Tintedinsbesondere Klarlackierungen«, d. h. getönte Klarlackierungen, verwendet. Diese bewirken eine hervorragende Farbsättigung. Nachteilig ist aber, dass der 25 Klarlack, wie er zur Herstellung der Klarlackierung als Schutzschicht für die Basislackierung normalerweise verwendet wird, stofflich variiert werden muss, damit er auch die farbgebenden Pigmente gut zu dispergieren vermag. Hierunter leidet aber die Schutzfunktion der resultierenden getönten Klarlackierung. Außerdem muss bei Verwendung solcher getönter Klarlacke in der Linie bei der Automobilserienlackierung ein besonders hoher Reinigungsaufwand bei Farbwechseln oder beim Wechsel von getönten Klarlacken zu nicht pigmentierten Klarlacken getrieben werden.

- 5 Hellrote Beschichtungen, die auf der Basis bekannter farbgebender Beschichtungsstoffe hergestellt werden, haben im allgemeinen ebenfalls das Problem eines ungenügenden Deckvermögens (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York,1998, Seite 124). Dies macht sich bei der Automobilserienlackierung besonders nachteilig bemerkbar, weil es nicht gelingt, deckende hellrote Beschichtungen in den dort üblicherweise verwendeten Trockenschichtdicken von 25 ± 5 μm zu realisieren. In der Regel gelingt dies erst ab eine Trockenschichtdicke von mehr als 30 μm.
- Dies führt zu Problemen bei der Abdeckung des Untergrundes. Bei dem Untergrund handelt es sich in den allermeisten Fällen um Füllerlackierungen oder Steinschlagschutzgrundierungen, die aus wirtschaftlichen Gründen den Farbton Grau oder günstigstenfalls ein schmutziges Rot aufweisen. Dadurch wird der Untergrund auch für Beschichtungen mit anderen Farbtönen als Hellrot verwendbar. Hat nun die farbgebende Beschichtung ein ungenügendes Deckvermögen, so scheint die Farbe des Untergrundes nach oben durch und führt so zu einer Farbverschiebung in Richtung unbunter dunkler oder heller Farbtöne, die nicht toleriert werden kann.

25

Wenn auf der : heliroten Automobilserienlackierung Reparaturlackierung aufgebracht wird. SO erscheint die Reparaturlackierung in einem kräftigeren helleren Rot als die Erstlackierung, weil in diesem Fall die Erstlackierung nach oben durchscheint. Dieses Problem existiert auch bei farbgebenden

WO 03/042307 PCT/EP02/12569

Beschichtungen mit Farbtönen, die sich von Rot über Orange bis nach Gelb oder von Rot bis Violett erstrecken.

Und dieses Problem zu lösen, kann man einen Untergrund verwenden, dessen Farbton demjenigen der farbgebenden Beschichtungen möglichst ähnlich ist. Hierdurch verliert man allerdings die Möglichkeit, den Untergrund universell zu nutzen, da für jeden kritischen Farbton ein spezieller Untergrund eingesetzt werden muss. Auch müssen dann, um dem Farbton der farbgebenden Beschichtungen ausreichend gut zutreffen, insbesondere bei Rot die gleichen, oft sehr hochwertigen und teuren organischen Pigmente verwendet werden, die auch in der farbgebenden Beschichtung vorliegen. Häufig verbietet sich diese Lösung aber aus wirtschaftlichen Gründen von selbst.

Eine andere Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, besteht darin, einen unbunten Untergrund zu wählen, dessen Reflektivität der Reflektivität der farbgebenden Beschichtung, gemessen bei der Wellenlänge der minimalen Absorption der vollständig deckenden farbgebenden Beschichtung (vgl. die internationale Patentanmeldung WO 97/43052),
oder der maximalen Reflexion der vollständig deckenden farbgebenden Beschichtung (vgl. die Patentanmeldungen DE 33 34 961 A 1, DE 33 34 960 A 1 oder CA 2,052,215 A) möglichst nahe kommt. Aber auch bei dieser Vorgehensweise muss der Untergrund anhand einer speziellen Auswahlregel ausgewählt werden, was zum einen einen zusätzlichen
Verfahrensschritt darstellt und zum anderen die Möglichkeit der universellen Verwendung des Untergrundes ebenfalls ausschließt.

Eine dritte, noch ungünstigere Lösung wäre, den Gehalt an den entsprechenden Farbpigmenten in den farbgebenden Beschichtungen 30 weiter zu erhöhen. Abgesehen davon, dass dies unwirtschaftlich ist, wird

das Eigenschaftsprofil der farbgebenden Beschichtungen hierdurch nachteilig beeinflusst.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 100 27 291 A 1 sind farbund/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen für ungrundierte metallische Substrate auf der Basis von Eisen bekannt, die herstellbar sind, indem man

- (1) eine Pulverlacksuspension (Pulverslurry), enthaltend mindestens ein hydrophiles Farb- und/oder Effektpigment, direkt auf das ungrundierte metallische Substrat appliziert, wodurch eine Pulverslurryschicht resultiert,
- (2) die Pulverslurryschicht (1) physikalisch oder thermisch und/oder mit
   15 aktinischer Strahlung härtet, wodurch eine farb- und/oder effektgebende Einschichtlackierung resultiert;

### wonach man

20 (2) die farb- und/oder effektgebende Einschichtlackierung mit mindestens einer weiteren Pulverslurry, enthaltend mindestens ein hydrophiles Farb- und/oder Effektpigment, beschichtet, wonach man die Pulverslurryschicht(en) physikalisch, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtet, wodurch eine farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierung resultiert.

Die bekannte Mehrschichtlackierung haftet gut auf den ungrundierten Substraten und genügt außerdem auch den gehobenen Ansprüchen des Marktes, wobei die Verteilung der Farb- und/oder Effektpigmente in der Matrix der Mehrschichtlackierungen gleichmäßig ist. Die

Mehrschichtlackierung erfüllt sowohl die Funktion der Füllerlackierung und Steinschlagschutzgrundierung als auch die der Elektrotauchlackierung. Außerdem vermag sie die Funktion der Unidecklackierung zu übernehmen. Darüber hinaus können, falls erforderlich die farb- und effektgebenden Funktionen verschiedenen Schichten zugeordnet werden, beispielsweise der ersten Pulverslurrylackierung die farbgebende Funktion und der zweiten Pulverslurrylackierung die effektgebende Funktion. Hierdurch lassen sich eine große Anzahl neuartiger optischer Effekte realisieren. Problemlösungen betreffend das Deckvermögen von Basislackierungen werden nicht angesprochen.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE 100 17 814 A 1 ist einen Verfahren zur Herstellung einer effektgebenden Mehrschichtlackierung bekannten, bei dem man einen effektgebenden Basislack in einem Spritzgang oder in mehreren Spritzgängen auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat pneumatisch appliziert, die resultierende Basislackschicht trocknet, ohne sie auszuhärten, und einen Klarlack auf die Basislackschicht appliziert, wonach man die resultierende Klarlackschicht gemeinsam mit der Basislackschicht aushärtet, wobei die pneumatisch erzeugte Basislacksprühstrahlwolke relativ zu ihrer Sprührichtung und relativ zum Substrat in eine periodische Bewegung versetzt wird.

Das Verfahren liefert ohne Zugabe von Aerosil-, Talkum-, Weiß- oder 25 Mattierungspasten zu den effektgebenden Basislacken effektgebende Mehrschichtlackierungen, die im wesentlichen oder völlig wolkenfrei und von hoher optischer Gesamtqualität sind.

Aus dem europäischen Patent EP 0 817 684 B 1 ist ein Verfahren zur 30 Mehrschichtlackierung von elektrisch leitfähigen Substraten durch

1.0

15

elektrophoretische Abscheidung einer ersten Überzugsschicht aus einem elektrophoretisch abscheidbaren wäßrigen Überzugsmittel und anschließenden Auftrag weiterer Überzugsschichten bekannt, bei dem

- 5 1. auf die durch elektrophoretische Abscheidung erhaltene erste Überzugsschicht nass-in-nass
  - eine zweite Überzugsschicht aus einem ersten farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsmittel aufgetragen wird und

3. die so erhaltene erste und zweite Überzugsschicht gemeinsam

eingebrannt werden, worauf

- 4. eine dritte Überzugsschicht aus einem zweiten farb- und/oder effektgebenden Basislacküberzugsmittel aufgetragen und darauf
- 5. eine vierte Überzugsschicht aus einem Klarlacküberzugsmittel aufgetragen und
- 20 6. die dritte und vierte Überzugsschicht gemeinsam eingebrannt werden, wobei
  - 7. die Gesamttrockenschichtdicke der aus den Basislacküberzugsmitteln erzeugten zweiten und dritten Überzugsschicht zwischen 15 und 40 µm liegt und
  - der Anteil der zweite Überzugsschicht zwischen 20 und 50% der Gesamttrockenschichtdicke von zweiter und dritter Überzugsschicht beträgt.

25

PCT/EP02/12569

Vorzugsweise werden für die Herstellung der zweiten und dritten Überzugsschicht Basislacküberzugsmittel verwendet, deren Farbtöne einander nahe kommen oder bevorzugt gleich sind.

- Das bekannte Verfahren soll Mehrschichtlackierungen, insbesondere von Kraftfahrzeuglackierungen, liefern, die ein dem Stand der Technik vergleichbares Gesamteigenschaftsniveau bei jedoch verringerter Schichtdicke des Gesamtlackaufbaus aufweisen. Dabei soll der Aufwand der Abstimmung der einzelnen Lackschichten untereinander minimiert werden und das Verfahren soll mit möglichst wenigen Einbrennschritten durchführbar sein. Ob und wenn ja, inwieweit das bekannte Verfahren Probleme des Deckvermögens von Basislackierungen zu lösen vermag, geht aus dem europäischen Patent nicht hervor.
- Herstellung von farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierungen bereitzustellen, das die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern ohne Verwendung von getönten Klarlacken, speziell angepassten Untergründen, hohen Trockenschichtdicken der Basislackierungen und hohen Mengen an Pigmenten in den eingesetzten Basislacken sowie der ausschließlichen Verwendung von Effektpigmenten mit hohem Deckvermögen auskommt und dabei farb- und effektgebende Mehrschichtlackierungen liefert, die ein hohes Deckvermögen haben. Außerdem soll sich das neue Verfahren leicht in der Linie bei der Automobilserienlackierung realisieren lassen, ohne dass dabei zusätzliche Investitionen in neue und/oder zusätzliche technische Anlagen notwendig werden. Nicht zuletzt soll das neue Verfahren farb- und effektgebende Mehrschichtlackierungen liefern, die Automobilqualität haben. Gemäß dem europäischen Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite

- 17, Zeile 14, bedeutet dies, dass die betreffenden farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierungen
- (1) einen hohen Glanz,
- 5 (2) eine hohe Abbildungsunterscheidbarkeit,
  - (3) ein hohes und gleichmäßiges Deckvermögen,
  - (4) eine einheitliche Trockenschichtdicke,
  - (5) eine hohe Benzinbeständigkeit,
  - (6) eine hohe Lösemittelbeständigkeit,
- 10 (7) eine hohe Säurebeständigkeit,
  - (8) eine hohe Härte,
    - (9) eine hohe Abriebfestigkeit,
    - (10) eine hohe Kratzfestigkeit,
    - (11) eine hohe Schlagfestigkeit,
- 15 (12) eine hohe Zwischenschichthaftung und Haftung auf dem Substrat und
  - (13) eine hohe Witterungsstabilität und UV-Beständigkeit

aufweisen müssen.

20 Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen durch Applikation mindestens zweier pigmentierter Beschichtungsstoffe auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und Aushärten der resultierenden pigmentieren Schichten gefunden, bei dem man

25

(I) mindestens einen pigmentierten Beschichtungsstoff (A), enthaltend mindestens ein effektgebendes Pigment auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en) (A) resultiert oder resultieren,

15

25

- (II) die pigmentierte(n) Schicht(en) (A) trocknet, ohne sie vollständig zu härten,
- (III) mindestens einen pigmentierten Beschichtungsstoff (B), enthaltend mindestens ein lasierendes farbgebendes Pigment, auf die äußere Oberfläche der pigmentierten Schicht(en) (A) appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en) (B) resultiert oder resultieren,
- (IV) die pigmentierte(n) Schicht(en) (B) trocknet, ohne sie vollständig zu härten,
  - (V) mindestens einen nicht pigmentierten Beschichtungsstoff (C) auf die auf die äußere Oberfläche der pigmentierten Schicht(en) (B) appliziert, wodurch die nicht pigmentierte(n) Schicht(en) (C) resultiert oder resultieren, wonach man
  - (VI) die Schichten (A), (B) und (C) gemeinsam härtet, wodurch die farbund effektgebende Mehrschichtlackierung (A/B/C) resultiert.
- 20 Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen durch Applikation mindestens zweier pigmentierter Beschichtungsstoffe auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und Aushärten der resultierenden pigmentieren Schichten als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Insbesondere war es überraschend, dass das erfindungsgemäße Verfahren ohne die Verwendung von getönten

Klarlacken, speziell angepassten Untergründen. hohen Trockenschichtdicken der Basislackierungen und/oder von hohen Mengen an Pigmenten in den eingesetzten Basislacken auskam und dabei farbund effektgebende Mehrschichtlackierungen mit Automobilqualität lieferte, die ein hohes Deckvermögen hatten. Außerdem ließ sich das neue Verfahren leicht in der Linie bei der Automobilserienlackierung realisieren, ohne dass dabei zusätzliche Investitionen in neue und/oder zusätzliche technische Anlagen notwendig wurden. Vor allem war es überraschend, dass es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht mehr notwendig war. piamentierte. Beschichtungsstoffe (A) einzusetzen. notwendigerweise nur Aluminiumeffektpigmente enthielten, um das notwendige Deckvermögen einzustellen. Noch mehr überraschte, dass es bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht mehr notwendig war, pigmentierte Beschichtungsstoffe (B) zu verwenden, die ausschließlich 15 deckende Pigmente enthielten, um das notwendige Deckvermögen einzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von einem grundierten oder ungrundierten Substrat.

20

Als Substrate kommen all die in Betracht, deren Oberfläche durch die Anwendung von Hitze und/oder aktinischer Strahlung bei der Härtung der hierauf befindlichen Schichten nicht geschädigt wird. Vorzugsweise bestehen die Substrate aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien.

Demnach ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur für Anwendungen 30 auf den Gebieten der Kraftfahrzeugserienlackierung und

Kraftfahrzeugreparaturlackierungen hervorragend geeignet, sondern kommt auch für die Beschichtung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich und von Türen, Fenstern und Möbeln, für die industrielle Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und die Imprägnierung und/oder Beschichtung elektrotechnischer Bauteile, sowie für die Lackierung von weißer Ware, inclusive Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, in Betracht. Im Rahmen der industriellen Lackierungen eignet es sich für die Lackierung praktisch aller Teile und Gegenstände für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall, wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen, oder elektrotechnische Bauteile, wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen.

Ganz besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren für die Beschichtung von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, und Teilen hiervon verwendet, insbesondere von Anbauteilen, wie Schutzbleche, Kotflügel, Türen, Kofferraumdeckel oder Spoiler, die nicht aus Metall, sondern aus Kunststoffen, insbesondere faserverstärkten Kunststoffen, wie SMC, (Sheet Molded Compounds) BMC (Bulk Moulded Compounds), IMC (Injection Moulded Compounds) und RIMC (Reaction Injection Moulded Compounds), hergestellt werden.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische als auch kathodische Elektrotauchlacke, insbesondere aber kathodische Elektrotauchlacke, in Betracht. Sie können aber auch eine kathodisch abgeschiedene Elektrotauchlackschicht aufweisen, die nicht thermisch gehärtet, sondern lediglich getrocknet oder partiell gehärtet ist. Die Elektrotauchlackierung oder die Elektrotauchlackschicht können dann mit

üblichen und bekannten Füllern oder Steinschlagschutzgrundierungen beschichtet werden. Diese können für sich alleine oder gemeinsam mit den Elektrotauchlackschichten und/oder mit den Schichten (A), (B) und (C) gehärtet werden.

5

Im Falle von Substraten aus Aluminium wird eine übliche und bekannte, durch anodische Oxidation hergestellte Schicht aus Aluminiumoxid als Grundierung verwendet.

- 10 Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Kunststoffoberflächen können diese in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.
- 15 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die eingesetzten Beschichtungsstoffe mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren, die an die physikalische Form des jeweiligen Beschichtungsstoffen angepasst sind, appliziert. Beispiele geeigneter Verfahren sind Wirbelbettbeschichten, Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen.

  20 Bevorzugt werden Spritzlacke und Spritzapplikationsverfahren, insbesondere die elektrostatische Spritzapplikation (ESTA), angewandt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die applizierten Beschichtungsstoffe, gegebenenfalls nach dem Ablüften und dem 5 Trocknen, je nach dem in üblicher und bekannter Weise physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung, insbesondere UV-Strahlung, gehärtet.

Vorzugsweise werden die pigmentierten Beschichtungsstoffe (A) und (B) 30 thermisch und die nicht pigmentierten Beschichtungsstoffe (C) thermisch

oder thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärtet. Die Härtung mit Wärmeenergie und aktinischer Strahlung wird bekanntermaßen als Dual-Cure-bezeichnet.

5 Für die thermische Härtung können übliche und bekannte Vorrichtungen, wie Umluftöfen oder Heizstrahler, verwendet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung können übliche und bekannte Lichtquellen, wie UV-Strahler, eingesetzt werden.

10

Je nach dem, ob es sich bei den eingesetzten Beschichtungsstoffen um Einkomponentensysteme oder Zwei- oder Mehrkomponentensystem, bei denen die Vernetzungsmittel und die Bindemittel bis zur Verwendung getrennt voneinander gelagert werden, handelt, wird die thermische Härtung vorzugsweise bei 120 bis 200, bevorzugt 120 bis 180 und insbesondere 120 bis 160 °C (Einkomponentensysteme) oder unter 100, vorzugsweise unter 80 bevorzugt unter 60 und insbesondere unter 50 °C (Zwei- und Mehrkomponentensysteme) durchgeführt. Im allgemeinen liegt die Dauer der thermischen Härtung bei 1 Minute bis 2 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 1 Stunde und insbesondere 5 bis 45 Minuten.

Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Strahlendosis von 10<sup>3</sup> bis 4x10<sup>4</sup>, vorzugsweise 2x10<sup>3</sup> bis 3x10<sup>4</sup>, bevorzugt 3x10<sup>3</sup> bis 2,5x10<sup>4</sup> und insbesondere 5x10<sup>3</sup> bis 2x10<sup>4</sup> Jm<sup>-2</sup> eingesetzt. Dabei liegt die Strahlenintensität bei 1x10<sup>o</sup> bis 3x10<sup>5</sup>, vorzugsweise 2x10<sup>o</sup> bis 2x10<sup>5</sup>, bevorzugt 3x10<sup>o</sup> bis 1,5x10<sup>5</sup> und insbesondere 5x10<sup>o</sup> bis 1,2x10<sup>5</sup> Wm<sup>-2</sup>.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein, 30 insbesondere ein, pigmentierter Beschichtungsstoff (A), enthaltend

mindestens ein, insbesondere ein effektgebendes Pigment, auf das Substrat appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en), insbesondere die pigmentierte Schicht, (A) resultiert oder resultieren.

5 Der pigmentierte Beschichtungsstoff (A) kann außerdem noch mindestens ein farbgebendes Pigment enthalten. Darüber hinaus kann er mindestens ein sonstiges Pigment enthalten.

Vorzugsweise sind die pigmentierten Beschichtungsstoffe Einkomponentensysteme. Bevorzugt sind sie wässrige Beschichtungsstoffe, insbesondere übliche und bekannte Wasserbasislacke.

Die Zusammensetzung der effektgebende pigmentierten Beschichtungsstoffe (A) ist demnach nicht kritisch, sondern es können die Wasserbasislacke verwendet werden, wie sie aus dem amerikanischen Patent US 5,114,789 A, Spalte 7, Zeile 41, bis Spalte 8, Zeile 33, Spalte 11, Zeilen 24 bis 50, und Spalte 13, Zeilen 30 bis 40, dem europäischen Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 9, Zeile 19, bis Seite 12, Zeile 38, oder den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A 1, EP 0 256 540 A 1, EP 0 260 447 A 1, EP 0 297 576 A 1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A 1, EP 0 228 003 A 1, EP 0 397 806 A 1, EP 0 574 417 A 1, EP 0 531 510 A 1, EP 0 581 211 A 1, EP 0 708 788 A 1, EP 0 593 454 A 1, DE 43 28 092 A 1, EP 0 299 148 A 1, EP 0 394 737 A 1, EP 0 590 484 A 1, EP 0 234 362 A 1, 25 EP 0 234 361 A 1, EP 0 543 817 A 1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A 1, EP 0 522 420 A 1, EP 0 522 419 A 1, EP 0 649 865 A 1, EP 0 536 712 A 1, EP 0 596 460 A 1, EP 0 596 461 A 1, EP 0 584 818 A 1, EP 0 669 356 A 1, EP 0 634 431 A 1, EP 0 678 536 A 1, EP 0 354 261 A 1, EP 0 424 705 A 1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A 1, EP 0 496 205 A 30 1, EP 0 358 979 A 1, EP 469 389 A 1, DE 24 46 442 A 1, DE 34 09 080 A

1, DE 195 47 944 A 1, DE 197 41 554 A 1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeilen 31 bis 45, bekannt sind.

Vorzugsweise werden die effektgebenden Pigmente aus der Gruppe, bestehend aus optisch effektgebenden, fluoreszierenden, elektrisch leitfähigen und magnetisch abschirmenden Pigmenten, insbesondere optisch effektgebenden Pigmente, ausgewählt.

Vorzugsweise werden die farbgebenden Pigmente aus der Gruppe, 10 bestehend aus organischen und anorganischen, transparenten, lasierenden und opaken Pigmenten, ausgewählt.

Vorzugsweise werden die sonstigen Pigmente aus der Gruppe, bestehend aus korrosionsschützenden Pigmenten, Metallpulvern, organischen und 15 anorganischen, transparenten und opaken Füllstoffen und Nanopartikeln, ausgewählt.

Beispiele geeigneter Effektpigmente sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE 36 36 183 A 1 chromatierte 20 Aluminiumbronzen. und. handelsübliche Edelstahlbronzen sowie. nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz-bzw. Interferenzpigmente, plättchenförmige Effektpigmente auf der Basis von Eisenoxid, das einen Farbton von Rosa bis Braunrot aufweist oder flüssigkristalline Effektpigmente. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon 25 Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, und Seiten 380 und 381 »Metalloxid-Glimmer-»Effektpiamente« Pigmente« bis »Metallpigmente«, und die Patentanmeldungen und Patente DE 36 36 156 A 1, DE 37 18 446 A 1, DE 37 19 804 A 1, DE 39 30 601 A 1, EP 0 068 311 A 1, EP 0 264 843 A 1, EP 0 265 820 A 1, EP 0

283 852 A 1, EP 0 293 746 A 1, EP 0 417 567 A 1, US 4,828,826 A oder US 5,244,649 A verwiesen.

Beispiele für fluoreszierende Pigmente (Tagesleuchtpigmente) sind 5 Bis(azomethin)-Pigmente.

Beispiele für geeignete elektrisch leitfähige Pigmente sind Titandioxid/Zinnoxid-Pigmente.

10 Beispiele für magnetisch abschirmende Pigmente sind Pigmente auf der Basis von Eisenoxiden oder Chromdioxid.

Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Weißpigmente wie Titandioxid, Zinkweiß, Zinksulfid oder Lithopone; Schwarzpigmente wie Ruß, Eisen-Mangan-Schwarz oder Spinellschwarz; Buntpigmente wie Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Kobaltgrün oder Ultramaringrün. Kobaltblau, Ultramarinblau oder Manganblau, Ultramarinviolett oder Kobaltund Manganviolett, Eisenoxidrot. Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot oder Ultramarinrot; Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen oder Chromorange; oder Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Eisenoxidgelb. Cadmiumsulfid, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb oder Bismutvanadat.

Beispiele für organische farbgebende Pigmente geeignete Monoazopigmente, Bisazopigmente, Anthrachinonpigmente, Benzimidazolpigmente, Chinacridonpigmente, Chinophthalonpigmente, Diketopyrrolopyrrolpigmente, Dioxazinpigmente, Indanthronpigmente. Isoindolinpigmente. Isoindolinonpigmente, Azomethinpigmente, Thioindigopigmente, Metallkomplexpigmente, Perinonpigmente, Perylenpigmente, Phthalocyaninpigmente oder Anilinschwarz.

Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, »Eisenblau-Pigmente« bis »Eisenoxidschwarz«, Seiten 451 bis 453 »Pigmente« bis »Pigmentvolumenkonzentration«, Seite 563 »Thioindigo-Pigmente«, Seite »Titandioxid-Pigmente«, Seiten 400 und 467. »Natürlich vorkommende Pigmente«, Seite 459 »Polycyclische Pigmente«, Seite 52, »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«, und Seite 379, »Metallkomplex-Pigmente«, verwiesen.

10

Beispiele für geeignete korrosionsschützende Pigmente sind Eisenglimmer oder Zinksalze.

Beispiele für geeignete Metallpulver sind Pulver aus Metallen und 15 Metallegierungen, wie Aluminium, Zink, Kupfer, Bronze oder Messing.

Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talkum, Glimmer oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Kunststoffpulver, insbesondere aus Polyamid oder Polyacrylnitril. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., »Füllstoffe«, verwiesen.

25 Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid.

Geeignete Nanopartikel werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben, insbesondere hydrophilen, Nanopartikeln auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid,

Zirkoniumoxid und der Polysäuren und Heteropolysäuren Übergangsmetallen, vorzugsweise von Molybdän und Wolfram, mit einer Primärpartikelgröße < 50 nm, bevorzugt 5 bis 50 nm, insbesondere 10 bis 30 nm. Vorzugsweise haben die hydrophilen Nanopartikel keinen Mattierungseffekt. Besonders bevorzugt werden Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid verwendet, insbesondere hydrophile pyrogene Siliziumdioxide, deren Agglomerate und Aggregate eine kettenförmige Struktur haben die durch Flammenhydrolyse von und die Siliziumtetrachlorid in einer Knallgasflamme herstellbar sind.

10

Die pigmentierten Beschichtungsstoffe (A) enthalten die vorstehend beschriebenen Pigmente üblichen und bekannten Mengen.

Im Anschluss daran trocknet man die pigmentierte Schicht oder die pigmentierten Schichten (A), ohne sie dabei vollständig auszuhärten. Hiernach wird auf ihre äußere Oberfläche mindestens ein, insbesondere ein, pigmentierter Beschichtungsstoff (B) appliziert, wodurch mindestens eine, insbesondere eine, pigmentierte Schicht (B) resultiert.

20 Der pigmentierte Beschichtungsstoff (B) enthält mindestens ein lasierendes farbgebendes Pigment, d. h. ein mehr oder weniger durchscheinendes Pigment. Beispiele geeigneter lasierender farbgebender Pigmente sind die vorstehend beschriebenen farbgebenden Pigmente in lasierender Form. Darüber hinaus kann er mindestens eines der vorstehend beschriebenen effektgebenden Pigmente und/oder sonstigen Pigmente enthalten.

Im Anschluss daran trocknet man die pigmentierte Schicht oder die pigmentierten Schichten (B), ohne sie vollständig zu härten. Danach wird auf ihre äußere Oberfläche mindestens ein, insbesondere ein, nicht

pigmentierter Beschichtungsstoff (C), insbesondere ein Klarlack (C), appliziert, wodurch mindestens eine, insbesondere eine, nicht pigmentierte Schicht (C) resultiert.

Als nicht pigmentierter Beschichtungsstoff (C) wird vorzugsweise ein üblicher und bekannter Ein- oder Zwei- oder Mehrkomponentenklarlack, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus, konventionellen, organischen Lösemittel enthaltenden Klarlacken, im wesentlichen lösemittelfreien wässrige Klarlacken, im wesentlichen oder völlig lösemittelfreien und wasserfreien flüssigen Klarlacken (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittelfreien und wasserfreien, festen, feinteiligen Pulvern (Pulverklarlacke) oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreien Pulverklarlacksuspensionen (Pulverslurries), wie sie aus den Patentanmeldungen, Patentschriften und Veröffentlichungen DE 42 04 518 A 1, EP 0 594 068 A 1, EP 0 594 071 A 1, EP 0 594 142 A 1, EP 0 604 992 A 1, EP 0 596 460 A 1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615, US 5,474,811 A 1, US 5,356,669 A 1 oder US 5,605,965 A 1, DE 42 22 194 A 1, der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, der 20 Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, US 4,268,542 A 1, DE 195 40 977 A 1, DE 195 18 392 A 1, DE 196 17 086 A 1, DE-A-196 13 547. DE 196 52 813 A 1, DE 198 14 471 A 1, EP 0 928 800 A 1, EP 0 636 669 A 1. EP 0 410 242 A 1, EP 0 783 534 A 1, EP 0 650 978 A 1, EP 0 650 979 A 25 1, EP 0 650 985 A 1, EP 0 540 884 A 1, EP 0 568 967 A 1, EP 0 054 505 A 1, EP 0 002 866 A 1, DE 197 09 467 A 1, DE 42 03 278 A 1, DE 33 16 593 A 1, DE 38 36 370 A 1, DE 24 36 186 A 1, DE 20 03 579 B 1, WO 97/46549, WO 99/14254, US 5,824,373 A 1, US 4,675,234 A 1, US 4,634,602 A 1, US 4,424,252 A 1, US 4,208,313 A 1, US 4,163.810 A 1. US 4,129,488 A1, US 4,064,161 A 1, US 3,974,303 A 1, EP 0 844 286 A 30

1, DE 43 03 570 A 1, DE 34 07 087 A 1, DE 40 11 045 A 1, DE 40 25 215 A 1, DE 38 28 098 A 1, DE 40 20 316 A 1 oder DE 41 22 743 A 1 bekannt sind, verwendet.

Vorzugsweise lüftet man die nicht pigmentierte Schicht (C) ab, um ggf. vorhandene organische und/oder anorganische Lösemittel, wie Wasser, zu entfernen, wonach man die Schichten (A), (B) und (C) gemeinsam härtet. Dabei können auch noch die Elektrotauchlackschichten und/oder die Füllerschichten mitgehärtet werden, sofern diese noch nicht für sich alleine gehärtet worden sind (erweitertes Nass-in-nass-Verfahren).

Durch die gemeinsame Härtung resultiert die farb- und effektgebende Mehrschichtlackierung (A/B/C)

15 Vorzugsweise sind bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die effektgebenden und gegebenenfalls farbgebenden Lackierungen (A) und die farbgebenden und gegebenenfalls effektgebenden Lackierungen (B) im Farbton aneinander angepasst. Dies bedeutet, dass die Farbtöne der beiden Lackierungen (A) und (B) unterschiedliche Farbtöne aufweisen können, die sich aber zu einer vorgegebenen Mischfarbe addieren. Bevorzugt sind aber die Lackierungen (A) und (B) von ähnlichem, insbesondere von gleichem, Farbton.

Die Farbtöne der Lackierungen (A) und (B) werden als ähnlich angesehen, wenn sie im selben Quadranten des Farbrades liegen, das den horizontalen Schnitt durch das CIE 1976 (L\*,a\*,b\*)-Farbenraum-Diagramm bei L\* = 0 darstellt. Sie werden als gleich angesehen, wenn sie im selben Quadranten im wesentlichen oder genau an derselben Stelle liegen.

Farbtöne können durch Bezugnahme auf die Figuren 1 und 2 definiert werden.

Figur 1 zeigt einen vereinfachten Schnitt durch das CIE 1976 (L\*,a\*,b\*)5 Farbenraum-Diagramm, das auf dem Farbmessungssystem von Richard
S. Hunter (»Photoelectric Tristimulus Colorimetry with Three Filters«,
National Bureau of Standards Circular 429, United States Government
Printing Office, 1942, reprinted in Journal of the Optical Society of
America, 32, 509-538 (1942). Danach kann eine Farbe vollständig durch
10 die Definition ihrer Helligkeit, ihres Farbtons und ihrer Farbsättigung C\*
definiert werden. In diesem System entspricht L\* der Helligkeit und
umfasst den Bereich von 0 (Schwarz) bis 100 (Weiß). Der Farbton wird
durch die Werte von a\* und b\* beschrieben, wobei a\* den roten Tönen (a\*
= positiv), a\* den grünen Tönen (a\*= negativ), b\* den gelben Tönen (b\* =
15 positiv) und b\* den blauen Tönen (b\* = negativ) entspricht. Die
Farbsättigung C\* ist die Quadratswurzel der Summe der Quadrate von a\*
und b\*.

In der Figur 1 wird der Wert von L\* auf der vertikalen Achse gemessen, 20 während a\* und b\* als Punkte in einem rechtwinkligen Koordinatensystem in der Ebene horizontal zur L\*-Achse gemessen werden. Die Farbsättigung C\* wird gemessen als senkrechter Abstand zur L\*-Achse bis zu den Punkten, bestimmt durch a\* und b\*.

25 Figur 2 zeigt einen horizontalen Schnitt durch das CIE 1976 (L\*,a\*,b\*)Farbenraum-Diagramm bei konstantem L\*, hier L\* = 0. Die üblichen
Namen der Farben, wie sie von einem Beobachter wahrgenommen
werden, finden sich an der Peripherie des Farbrades (vgl. hierzu auch das
europäische Patent EP 0 736 073 B 1, Seite 3, Zeilen 15 bis 40, oder
30 Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart,

New York, 1998, »L\*, a\*, b\*-Farbenraum«, Seite 345, und »CIELAB-Farbabstandsformel«, »CIE-Normfarbtafel«, Seiten 114 bis 116«).

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert rasch und zuverlässig farb- und effektgebende Mehrschichtlackierungen mit besonders hohem Deckvermögen in Automobilqualität. Das erfindungsgemäße Verfahren ist, was die eingesetzten effektgebenden und farbgebenden Pigmente betrifft, nicht so eingeschränkt wie die herkömmlichen Verfahren, sodass die Herstellung von farb- und effektgebenden Mehrschichtlackierungen mit neuartigen optischen Effekten gegebenenfalls in Kombination mit sonstigen physikalischen Effekten, wie Fluoreszenz, in einfacher Weise realisiert werden kann.

### Patentansprüche

5.

10

15

- 1. Verfahren zur Herstellung farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen durch Applikation mindestens zweier pigmentierter Beschichtungsstoffe auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und Aushärten der resultierenden pigmentieren Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass man
  - (I) mindestens einen pigmentierten Beschichtungsstoff (A), enthaltend mindestens ein effektgebendes Pigment auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en) (A) resultiert oder resultieren.
  - (II) die pigmentierte(n) Schicht(en) (A) trocknet, ohne sie vollständig zu härten,
- 20 (III) mindestens einen pigmentierten Beschichtungsstoff (B), enthaltend mindestens ein lasierendes farbgebendes Pigment, auf die äußere Oberfläche der pigmentierten Schicht(en) (A) appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en) (B) resultiert oder resultieren,

25

- (IV) die pigmentierte(n) Schicht(en) (B) trocknet, ohne sie vollständig zu härten,
- (V) mindestens einen nicht pigmentierten Beschichtungsstoff (C) auf die auf die äußere Oberfläche der pigmentierten

15

25

Schicht(en) (B) appliziert, wodurch die nicht pigmentierte(n) Schicht(en) (C) resultiert oder resultieren, wonach man

- (VI) die Schichten (A), (B) und (C) gemeinsam härtet, wodurch die farb- und effektgebende Mehrschichtlackierung (A/B/C) resultiert.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (A) mindestens ein farbgebendes Pigment enthält.
  - 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtungsstoff (B) mindestens ein effektgebendes Pigment enthält.

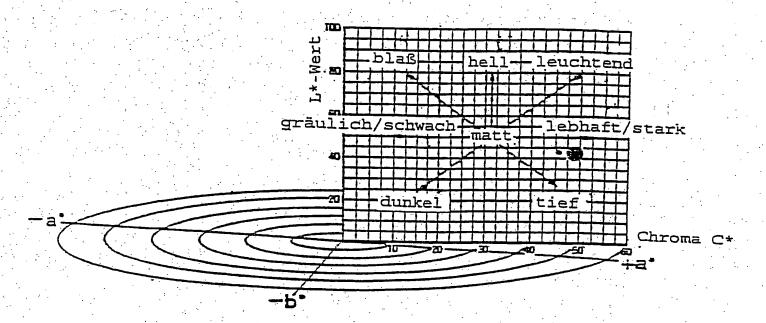
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die effektgebende(n) und gegebenenfalls farbgebende(n) Lackierung(en) (A) und die farbgebende(n) und gegebenenfalls effektgebende(n) Lackierung(en) (B) im Farbton aneinander angepasst sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet die effektgebende(n) und gegebenenfalls farbgebende(n) Lackierung(en) (A) und die farbgebende(n) und gegebenenfalls effektgebende(n) Lackierung(en) (B) Farbtöne aufweisen, die im selben Quadranten des Farbrades liegen, das den horizontalen Schnitt durch das CIE 1976 (L\*,a\*,b\*)-Farbenraum-Diagramm bei L\* = 0 darstellt.

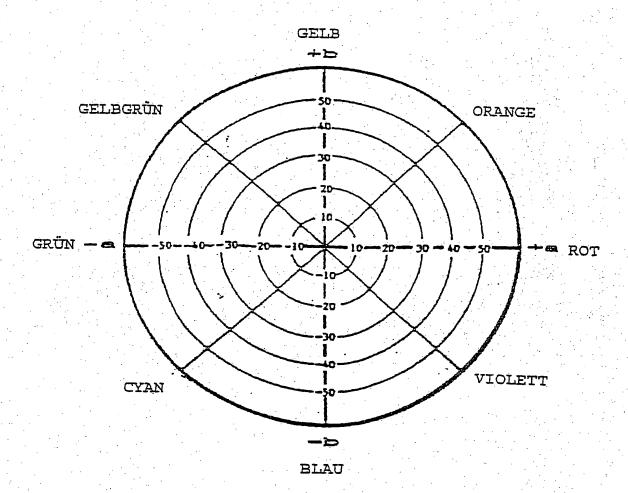
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die effektgebende(n) und gegebenenfalls farbgebende(n) Lackierung(en) (A) und die farbgebende(n) und gegebenenfalls effektgebende(n) Lackierung(en) (B) den gleichen Farbton haben.

5

- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die pigmentierten Beschichtungsstoffe (A) und (B) wässrige Beschichtungsstoffe sind.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die pigmentierten Beschichtungsstoffe (A) und (B) thermisch härtbar sind.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,dadurch 15 gekennzeichnet, dass die pigmentierten Beschichtungsstoffe (A) und (B) Einkomponentensysteme sind.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch 10. gekennzeichnet, dass die nicht pigmentierten Beschichtungsstoffe (C) konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Klarlacke, im 20 wesentlichen oder völlig lösemittelfreie wässrige Klarlacke, im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie und wasserfreie flüssige Klarlacke (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlia lösemittelfreie und wasserfreie, feste, feinteilige Pulver (Pulverklarlacke) oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie 25 Pulverklarlacksuspensionen (Pulverslurries) sind.



FIGUR 1



FIGUR 2

### (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

### (19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



### ) - 1 (1812) 6 (1814) 14 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814) 6 (1814)

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 22. Mai 2003 (22.05.2003)

PCT

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2003/042307 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: 5/06, 1/38, C09D 5/00

B05D 7/00,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP2002/012569

(22) Internationales Anmeldedatum:

11. November 2002 (11:11.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 55 709.4 13. November 2001 (13.11.2001) D

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KREIS, Winfried [DE/DE]; Täppen 28, 48163 Münster (DE). WEBER, Renate [DE/DE]; Diepenbrock Str. 31, 48145 Münster (DE). HOFFMANN, Peter [DE/DE]; Erlengrund 215, 48308 Senden (DE). OWTSCHARY, Janusch [DE/DE]; Eschkamp 32, 48301 Nottuln (DE). DUSCHEK, Wolfgang [DE/DE]; Bockhorststr. 88, 48165 Münster (DE).

RÜTHER, Andreas [DE/DE]; An der Windmühle 13, 48308 Senden (DE).

- (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 29 L

29. Januar 2004

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHROMOPHORIC AND EFFECT-PRODUCING MULTILAYER COATINGS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FARB- UND EFFEKTGEBENDER MEHRSCHICHTLACKIERUN-GEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing chromophoric and effect-producing multilayer coatings by applying at least two pigmented coating substances to a primed or unprimed substrate and hardening the resulting pigmented layers. According to the invention: (I) at least one pigmented coating substance (A) containing at least one effect-producing pigment is applied to the primed or unprimed substrate, whereby resulting in the production of pigmented layer(s) (A); (II) pigmented layer(s) (A) is/are dried without completely hardening it/them; (III) at least one pigmented coating substance (B) containing at least one glazing chromophoric pigment is applied to the outer surface of pigmented layer(s) (A), whereby resulting in the production of pigmented layer(s) (B); (IV) pigmented layer(s) B is/are dried without completely hardening it/them; (V) at least one non-pigmented coating substance (C) is applied to the outer surface of pigmented layer(s) (B), whereby resulting in the production of non-pigmented layer(s) (C), whereupon; (VI) layers (A), (B) and (C) are hardened together thereby resulting in the production of chromophoric and effect-producing multilayer coating (A/B/C).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen durch Applikation mindestens zweier pigmentierter Beschichtungsstoffe auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat und Aushärten der resultierenden pigmentieren Schichten, bei dem man (I) mindestens einen pigmentierten Beschichtungsstoff (A), enthaltend mindestens ein effektgebendes Pigment auf das grundierte oder ungrundierte Substrat appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en) (A) resultiert oder resultieren, (II) die pigmentierte(n) Schicht(en) (A) trocknet, ohne sie vollständig zu härten, (III) mindestens einen pigmentierten Beschichtungsstoff (B), enthaltend mindestens ein lasierendes farbgebendes Pigment, auf die äußere Oberfläche der pigmentierten Schicht(en) (A) appliziert, wodurch die pigmentierte(n) Schicht(en) (B) resultiert oder resultieren, (IV) die pigmentierte(n) Schicht(en) (B) trocknet, ohne sie vollständig zu härten, (III) mindestens einen nicht pigmentierten Beschichtungsstoff (C) auf die auf die äußere Oberfläche der pigmentierten Schicht(en) (B) appliziert, wodurch die nicht pigmentierte(n) Schicht(en) (C) resultiert oder resultieren, wonach man (VI) die Schichten (A), (B) und (C) gemeinsam härtet, wodurch die farb- und effektgebende Mehrschichtlackierung (A/B/C) resultiert.

(75

### WO 2003/042307 A3

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No PCT/EP 02/12569

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 805D7/00 805D5/06

B05D1/38

C09D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system tollowed by classification symbols) IPC 7 B05D C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category •	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to daim No.
X	EP 0 358 949 A (BASF CORP) 21 March 1990 (1990-03-21) page 5, lines 29-53 page 9, lines 8-30; claims 1,3	1-10
X	US 2001/010838 A1 (ELDON JAMES) 2 August 2001 (2001-08-02) paragraphs '0017! - '0025!	1-10
<b>A</b>	US 6 165 621 A (ODA HIROAKI ET AL) 26 December 2000 (2000-12-26) column 6, lines 56-66 column 8, lines 25-33 column 10, lines 20-30 column 11, line 47 - column 12, line 15	1-10
	-/	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents:      A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance      E' earlier document but published on or after the international filing date      L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)      O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means      P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	<ul> <li>'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>'&amp;' document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search  13 August 2003	Date of mailing of the international search report  22/08/2003
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL- 2280 HV Rijswijk  Tet. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Persichini, C.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

intendional Application No
PCT/EP 02/12569

C.(Continue	otion) POCUMENTS CONCIDENTS	PCT/EP 02	2/12569
Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Polovent to state At
			Relevant to claim No.
A	DE 100 17 814 A (BASF COATINGS AG) 18 October 2001 (2001-10-18) cited in the application the whole document		1-10
	cited in the application		
	the whole document		
į			
		er e	
· .			
		:	
		or resemption to give	
		• .	
	(continuation of second sheet) (July 1992)	1	

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intermional Application No PCT/EP 02/12569

	Patent document clted in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date	
	EP 0358949	Α	21-03-1990	CA EP JP	1330508 0358949 2120369	A2	05-07-1994 21-03-1990 08-05-1990	• • •
	US 2001010838	A1	02-08-2001	GB EP JP	2358598 1138400 2001246314	A2	01-08-2001 04-10-2001 11-09-2001	· . · ·.
	US 6165621	A	26-12-2000	GB WO KR	2318312 9747396 240897	Al -	22-04-1998 18-12-1997 01-07-2000	
,	DE 10017814	Α	18-10-2001	DE	10017814	A1	18-10-2001	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

in ationales Aktenzeichen PCT/EP 02/12569

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B05D7/00 B05D5/06 B05D1/38 C09D5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK\ 7\ B05D\ C09D$ 

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erfordertich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 358 949 A (BASF CORP) 21. März 1990 (1990-03-21) Seite 5, Zeilen 29-53 Seite 9, Zeilen 8-30; Ansprüche 1,3	1-10
X	US 2001/010838 A1 (ELDON JAMES) 2. August 2001 (2001-08-02) Absätze '0017! - '0025!	1-10
A	US 6 165 621 A (ODA HIROAKI ET AL) 26. Dezember 2000 (2000-12-26) Spalte 6, Zeilen 56-66 Spalte 8, Zeilen 25-33 Spalte 10, Zeilen 20-30 Spalte 11, Zeile 47 - Spalte 12, Zeile 15	1-10
	<b>-/-</b> -	

Weltere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie
<ul> <li>Besondere Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen:</li> <li>A* Veröffentlichung, die den altgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</li> <li>O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul>	<ul> <li>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</li> <li>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul>
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. August 2003	22/08/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Persichini, C.

Formblatt PCT/ISA/210 (Bistt 2) (Juli 1992)

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intertionales Aktenzeichen PCT/EP 02/12569

	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowell erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
A	DE 100 17 814 A (BASF COATINGS AG) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10		

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Biatt 2) (Juli 1992)

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 02/12569

 lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der /eröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
EP 0358949	A	21-03-1990	CA EP JP	1330508 0358949 2120369	A2	05-07-1994 21-03-1990 08-05-1990	
US 2001010838	A1	02-08-2001	GB EP JP	2358598 1138400 2001246314	A2	01-08-2001 04-10-2001 11-09-2001	
 US 6165621	A	26-12-2000	GB WO KR	2318312 9747396 240897	A1	22-04-1998 18-12-1997 01-07-2000	
DE 10017814	Α	18-10-2001	DE	10017814	A1	18-10-2001	•

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
□ OTHER:

### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)